

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.02.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 0 8 3 6 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 0 8 3 6 5]

出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

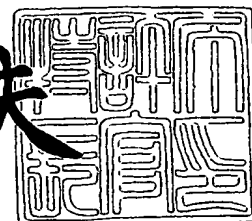
REC'D 24 JUN 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 DA211

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D127/12

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 荒木 孝之

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 田中 義人

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 小松 雄三

【特許出願人】

 【識別番号】 000002853

 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100086586

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

 【識別番号】 100115820

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡辺 みのり

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006907

【プルーフの要否】 要

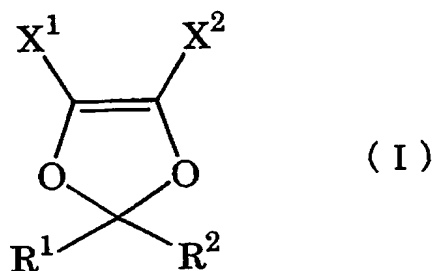
【書類名】 明細書

【発明の名称】 環状エーテル共重合体、コーティング用樹脂組成物、光デバイス、光デバイス製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I)

【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、F、H、C1 若しくは炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基を表し、 X^1 及び X^2 は、同一又は異なって、F、H、C1 若しくは $-OR^3$ を表し、 R^3 は、炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基を表す。但し、 R^1 又は R^2 の少なくとも何れかは、F 若しくは炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基である。) で表される 1, 3-ジオキソール環構造含有化合物と、エチレン型不飽和単量体とから得られる環状エーテル共重合体であって、

前記環状エーテル共重合体は、ガラス転移点が $100 \sim 135^\circ\text{C}$ であり、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン中 35°C における固有粘度が $0.01 \sim 0.4 \text{ dl/g}$ であるものである

ことを特徴とする環状エーテル共重合体。

【請求項 2】 基材と、請求項 1 記載の環状エーテル共重合体を用いて前記基材上に形成した薄膜とからなる積層体であって、

前記薄膜は、膜厚が $1000 \mu\text{m}$ 以下である

ことを特徴とする積層体。

【請求項 3】 請求項 1 記載の環状エーテル共重合体と、前記環状エーテル共重合体を溶解する溶剤とからなる

ことを特徴とするコーティング用樹脂組成物。

【請求項 4】 環状エーテル共重合体を溶解する溶剤は、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、HCFC-225、CFC-113、

下記一般式

$N(C_nF_{2n+1})_3$ (式中、 n は、2～4 の整数を表す。)

で表されるパーフルオロトリアルキルアミン、及び、

下記一般式

R^5-O-R^6

(R^5 は、エーテル結合を有してもよい炭素数 1～12 の直鎖状又は分岐状のポリフルオロアルキル基であり、 R^6 は、炭素数 1～12 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。) で表されるフッ素系エーテル類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む溶剤である請求項 3 記載のコーティング用樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 記載の環状エーテル共重合体からなることを特徴とする光学材料。

【請求項 6】 光導波路用材料である請求項 5 記載の光学材料。

【請求項 7】 光導波路を有する光デバイスであって、前記光導波路は、請求項 5 若しくは 6 記載の光学材料を用いて形成したコア、及び／又は、請求項 5 若しくは 6 記載の光学材料を用いて形成したクラッドを有するものであることを特徴とする光デバイス。

【請求項 8】 コアは、請求項 5 若しくは 6 記載の光学材料と、更に、希土類金属イオンとを用いて形成したものであるからなるものである請求項 7 記載の光デバイス。

【請求項 9】 請求項 1 記載の環状エーテル共重合体を用いることにより光デバイスを製造する光デバイス製造方法であって、前記環状エーテル共重合体の製造を行う工程 (1)、前記環状エーテル共重合体と、前記環状エーテル共重合体を溶解する溶剤とを用いてコーティング用樹脂組成物を調製する工程 (2)、

基材上に前記コーティング用樹脂組成物を用いて下部クラッドを形成する工程（3）、
前記下部クラッド上にコアを形成する工程（4）、及び、
前記工程（4）により得られた前記下部クラッド上に前記コアを形成したものの上に前記コーティング用樹脂組成物を用いて上部クラッドを形成する工程（5）を含む
ことを特徴とする光デバイス製造方法。

【請求項 10】 環状エーテル共重合体の製造は、非フッ素系の有機過酸化物を用いて行うものである請求項 9 記載の光デバイス製造方法。

【請求項 11】 非フッ素系の有機過酸化物は、オキシパーエステル類、ジアシルパーオキサイド類及びパーオキシジカーボネート類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む有機過酸化物である請求項 10 記載の光デバイス製造方法。

【請求項 12】 コアは、環状エーテル共重合体と、希土類金属イオンとを用いて形成したものである請求項 9、10 又は 11 記載の光デバイス製造方法。

【請求項 13】 環状エーテル共重合体を溶解する溶剤は、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、HCFC-225、CFC-113、

下記一般式

$N(C_n F_{2n+1})_3$ （式中、 n は、2～4 の整数を表す。）

で表されるパーフルオロトリアルキルアミン、及び、

下記一般式

R^5-O-R^6

（ R^5 は、エーテル結合を有してもよい炭素数 1～12 の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基であり、 R^6 は、炭素数 1～12 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。）で表されるフッ素系エーテル類
からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む溶剤である請求項 9、10、11 又は 12 記載の光デバイス製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、環状エーテル共重合体、コーティング用樹脂組成物及び光デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】

樹脂製光学材料は、無機系光学材料に比べて軽量であり、耐衝撃性、加工性及び経済性に優れ、取り扱いが容易であるという特徴を有し、光導波路をはじめとする光通信用部品としての実用化が期待されている。

【0003】

従来、光学材料として用いられてきた樹脂ポリマーとしては、ポリメチルメタクリレート〔PMMA〕、ポリスチレン〔PS〕等のC-H結合を有するポリマーが知られている。しかしながらC-H結合を有するポリマーは、C-H結合の伸縮振動の高調波、及び、変角振動の吸収が近赤外波長域にあり、今後光通信に用いられる波長が近赤外波長域に移った場合、光損失の原因となるという問題があった。

【0004】

C-H結合を含まず、耐湿性、耐熱性及び光透過性に優れる非晶性ポリマーとしてパーフルオロー（2，2-ジメチル-1，3-ジオキソール）〔PDD〕等の環状エーテル構造を有するパーフルオロ有機高分子材料が知られている（例えば、特許文献1及び特許文献2参照。）。特許文献1には、PDD／テトラフルオロエチレン〔TFE〕共重合体が開示されており、この共重合体を光導波路の作製に用いている。しかしながら、共重合体のモノマー組成と分子量について何ら示唆はない。

【0005】

特許文献2には、また、実施例1でPDDの共重合比が83モル%以上であるPDD／TFE共重合体をクラッドとして用いることが開示されている。しかしながら、この共重合体は、溶剤への溶解性に劣るという問題があった。

【0006】

PDDの共重合比が56.9モル%であるPDD／TFE共重合体も開示されている（例えば、特許文献3参照。）。しかしながら、特許文献3に開示されたP

DD/TFE共重合体について、溶剤に溶解して塗料として用いることや、光学材料に用いることの開示はない。

【0007】

特許文献3において、また、ASTM D 2116に準拠して、230℃で383.1gの荷重をかけて得られる溶融流速度〔MFR〕から下記式
$$AMV \text{ (パスカル・秒)} = 6.4 \times \text{荷重 (g)} / \text{MFR (g/10分)}$$
に基づき概算された見掛けの溶融粘度の大きさ〔AMV〕は、900及び1650と高分子量であり、PDD/TFE共重合体は、溶剤への溶解性及び製膜性の点で問題があった。

【0008】

固有粘度が0.05～0.35dl/gの範囲であるPDD/TFE共重合体を溶解してなるコーティング用樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献4参照。）。この文献には、ポリマー中の環構造を形成する単量体単位の共重合比が40モル%以上が好ましいとだけ記載され、溶剤への溶解性改善や塗装時の塗布性の改善についての示唆がない。

【0009】

【特許文献1】

特開平4-190202号公報

【特許文献2】

特開平10-227931号公報

【特許文献3】

特開昭58-38707号公報

【特許文献4】

特開平3-252474号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記現状に鑑み、溶剤への溶解性に優れ、均質な薄膜形成が容易な環状エーテル共重合体等の環状エーテル共重合体を提供することにある。

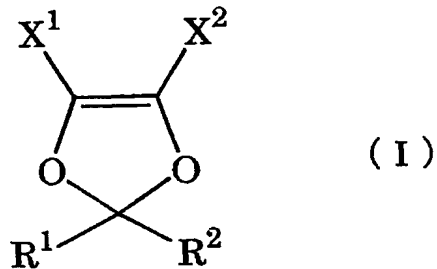
【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式 (I)

【0012】

【化2】



【0013】

(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、F、H、C₁若しくは炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表し、X¹及びX²は、同一又は異なって、F、H、C₁若しくは—OR³を表し、R³は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。但し、R¹又はR²の少なくとも何れかは、F若しくは炭素数1～5のパーフルオロアルキル基である。で表される1, 3-ジオキソール環構造含有化合物と、エチレン型不飽和単量体とから得られる環状エーテル共重合体であって、上記環状エーテル共重合体は、ガラス転移点が100～135℃であり、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン中35℃における固有粘度が0.01～0.4 dl/gであるものであることを特徴とする環状エーテル共重合体である。

【0014】

本発明は、基材と、上記環状エーテル共重合体を用いて上記基材上に形成した薄膜とからなる積層体であって、上記薄膜は、膜厚が1000 μm以下であることを特徴とする積層体である。

【0015】

本発明は、上記環状エーテル共重合体と、上記環状エーテル共重合体を溶解する溶剤とからなることを特徴とするコーティング用樹脂組成物である。

【0016】

本発明は、上記環状エーテル共重合体からなることを特徴とする光学材料である。

本発明は、光導波路を有する光デバイスであって、上記光導波路は、上記光学材料を用いて形成したコア、及び／又は、上記光学材料を用いて形成したクラッドを有するものであることを特徴とする光デバイスである。

【0017】

本発明は、上記環状エーテル共重合体を用いることにより光デバイスを製造する光デバイス製造方法であって、上記環状エーテル共重合体の製造を行う工程（1）、

上記環状エーテル共重合体と、上記環状エーテル共重合体を溶解する溶剤とを用いてコーティング用樹脂組成物を調製する工程（2）、基材上に上記コーティング用樹脂組成物を用いて下部クラッドを形成する工程（3）、上記下部クラッド上にコアを形成する工程（4）、及び、上記工程（4）により得られた上記下部クラッド上に上記コアを形成したものの上に上記コーティング用樹脂組成物を用いて上部クラッドを形成する工程（5）を有することを特徴とする光デバイス製造方法である。

以下に本発明を詳細に説明する。

【0018】

本発明の環状エーテル共重合体は、1, 3-ジオキソール環構造含有化合物とエチレン型不飽和単量体とから得られるものである。

上記1, 3-ジオキソール環構造含有化合物は、上記一般式（I）で表される有機化合物である。

【0019】

本明細書において、上記「1, 3-ジオキソール環構造」とは、1, 3-ジオキソールが有する5員環であって、炭素原子と酸素原子とが構成する環状構造を意味する。上記1, 3-ジオキソール環構造は、上記1, 3-ジオキソールの5員環を構成する炭素原子に結合する1価の原子又は1価の原子団を含まないものである。

【0020】

上記一般式 (I) から明らかであるように、上記 1, 3-ジオキソール環構造含有化合物は、 R^1 若しくは R^2 の少なくとも何れか一方がフッ素原子又は炭素数 1~5 のパーフルオロアルキル基であるものであり、 R^1 及び R^2 が同一又は異なって、フッ素原子若しくは炭素数 1~5 のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、 R^1 及び R^2 がともにトリフルオロメチル基であることがより好ましい。

【0021】

上記 1, 3-ジオキソール環構造含有化合物は、 R^1 及び R^2 がともにトリフルオロメチル基であり、 X^1 及び X^2 がともにフッ素原子であるパーフルオロー (2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール) [PDD] であることが更に好ましい。上記 PDD は、C-H 結合を有しないことから、近赤外波長域での透明性に優れた環状エーテル共重合体を得ることができる。

【0022】

上記エチレン型不飽和単量体としては上記 1, 3-ジオキソール環構造含有化合物と共重合可能なものであれば特に限定されないが、炭素数 2~3 のフッ素含有エチレン性単量体を用いることが好ましい。上記炭素数 2~3 のフッ素含有エチレン性単量体としては特に限定されないが、エーテル結合を有しない含フッ素オレフィンであることが好ましく、このような含フッ素オレフィンとしては、例えば、テトラフルオロエチレン [TFE]、クロロトリフルオロエチレン [CTFE]、ヘキサフルオロプロピレン [HFP]、ビニリデンフルオライド [VdF]、フッ化ビニル [VF]、トリフルオロプロペン、トリフルオロエチレン [TrFE]、 $CF_2=CCl_2$ 等が挙げられ、なかでも、TFE、CTFE、HFP、VdF、VF が好ましく、TFE、CTFE がより好ましい。

上記含フッ素オレフィンは、1 種又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

【0023】

本発明の環状エーテル共重合体は、本質的には、上述の 1, 3-ジオキソール環構造含有化合物と上記エーテル結合を有しない炭素数 2~3 の含フッ素オレフィ

ンの2元共重合体であって、それによって優れた透明性と耐熱性とを有するものであり、なおかつ、本発明者らは、そのなかで塗装性の優れた環状エーテル共重合体を見出したものである。

但し、本発明の環状エーテル共重合体の性能を損なわない範囲で、上記1, 3-ジオキソール環構造含有化合物と上記エーテル結合を有しない炭素数2~3の含フッ素オレフィンに加えて、第3の単量体を共重合してもよい。

第3の共重合体としては、例えば、機械的物性や耐熱性をコントロールする目的で、①上記含フッ素オレフィンを除く含フッ素エチレン性単量体、基材との密着性や架橋による高強度化が可能となる②官能基を有する含フッ素エチレン性単量体等が好ましいものである。

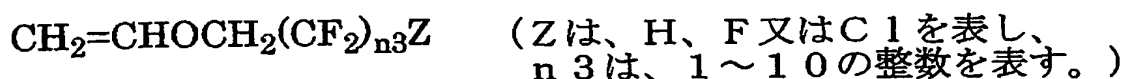
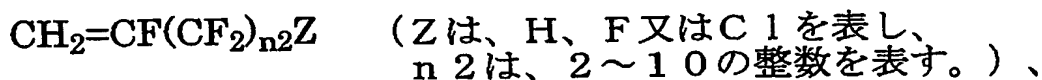
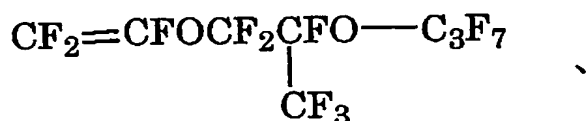
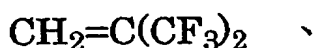
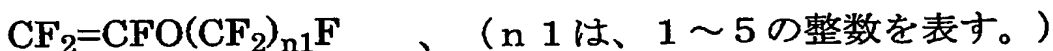
【0024】

①含フッ素エチレン性単量体

本明細書において、上記含フッ素エチレン性単量体は、エーテル結合を有していてもよい炭素数4以上の含フッ素オレフィンであって、脂肪族環状構造を有しないものである。上記含フッ素エチレン性単量体としては、上記範囲内の炭素数であれば、ガラス転移点の制御や共重合性の点から、炭素数30以下のものであってもよく、好ましくは炭素数20以下のものであり、より好ましくは炭素数10以下のものである。上記含フッ素エチレン性単量体としては、

【0025】

【化3】



【0026】

等が挙げられ、これらの単量体は共重合反応性に優れ、ガラス転移点の制御がしやすい点で好ましく、近赤外波長域での透明性の観点から特にパーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロビニル基及び／又はパーフルオロメチレン基〔CF₂=〕を有するものが好ましく、上記パーフルオロアルキル基及びパーフルオロアルキレン基としては、炭素数1～20のものが好ましく、炭素数1～10のものがより好ましい。

【0027】

②官能基を有する含フッ素エチレン型単量体

上記②官能基を有する含フッ素エチレン型単量体は、環状エーテル共重合体の近赤外波長域での透明性を維持しながら、基材への密着性、光機能性材料（例えば、光増幅機能を有する材料）等の添加物とのブレンド性等を改善することができる点で用いることが好ましく、そのほか架橋性等の機能を付与できる点で好ましい。

上記官能基は、基材に対して接着性を有する接着性官能基が特に好ましい。

上記官能基としては、用途により、光通信に用いられる近赤外波長域の光に対する透明性に大きく影響を与えないものが好ましく、例えば、—OH、—SO₃H、スルホン酸基誘導体、エポキシ基、シアノ基、—COOH及びカルボキシル基誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機基を表す。）等が挙げられる。

上記スルホン酸基誘導体としては、—SO₂X（Xは、ハロゲン原子を表す。）、アミノスルホニル基、塩を形成しているスルホン酸基等が挙げられる。上記カルボキシル基誘導体としては、—COOR⁴（R⁴は、炭素数1～6のアルキル基）、塩を形成しているカルボキシル基等が挙げられる。

上記スルホン酸基誘導体における塩及び上記カルボキシル基誘導体における塩としては、例えば、四級アンモニウム塩、金属塩等が挙げられる。

上記アミノスルホニル基におけるアミノ基は、アルカリ金属、アルキル基又はスルホニル基含有含フッ素アルキル基等により置換されたものであってもよく、上記四級アンモニウム塩を構成する四級アンモニウムイオンは、炭素数1～4のア

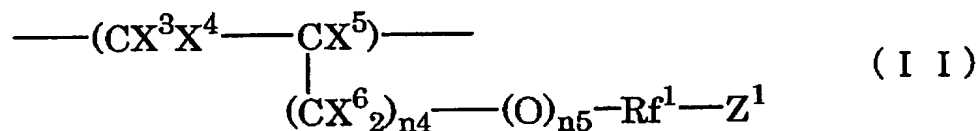
ルキル基により置換されたものであってもよい。

【0028】

上記接着性官能基を有する含フッ素エチレン型単量体に由来するポリマー分子構造上の繰返し単位としては特に限定されず、例えば、下記一般式 (I I) :

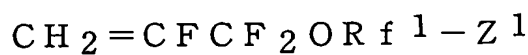
【0029】

【化4】



【0030】

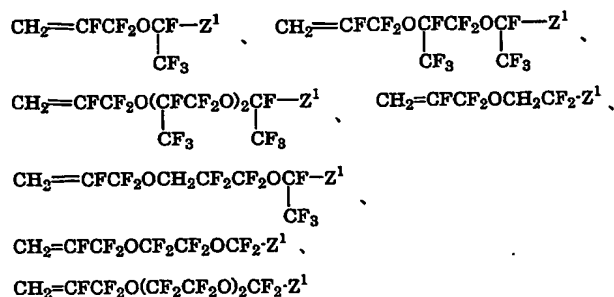
(式中、X³、X⁴及びX⁵は、同一又は異なり、H若しくはFを表し、X⁶は、H、F又はCF₃を表し、n₄は、0～2の整数を表し、n₅は、0又は1を表し、Rf¹は、炭素数1～40の含フッ素アルキレン基又は炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基を表し、Z¹は、-OH、-SO₃H、スルホン酸基誘導体、エポキシ基、シアノ基、-COOH及びカルボキシル基誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機基を表す。) で表される構造単位等が挙げられ、なかでも、



(式中、Rf¹及びZ¹は上述の通り。) から誘導される構造単位が好ましい。
上記接着性官能基を有する含フッ素エチレン型単量体は、より具体的には、

【0031】

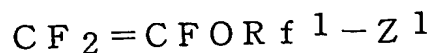
【化5】



【0032】

(以上、 Z^1 は上述の通り。)等の含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位が好ましく挙げられる。

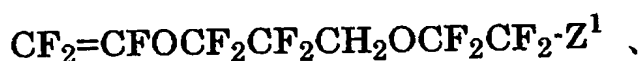
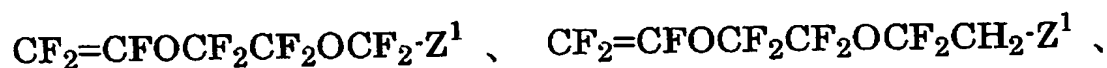
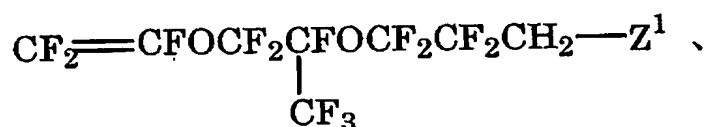
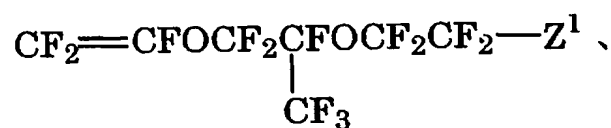
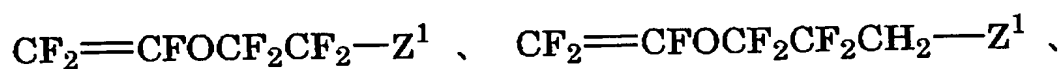
また、



(式中、 Rf^1 及び Z^1 は上述の通り。)から誘導される構造単位も好ましく例示することができ、より具体的には、

【0033】

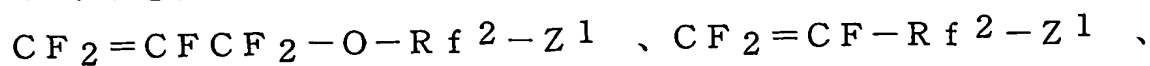
【化6】



【0034】

(以上、 Z^1 は上述の通り。)等の単量体から誘導される構造単位が挙げられる。

その他、②官能基を有する含フッ素エチレン性単量体としては、

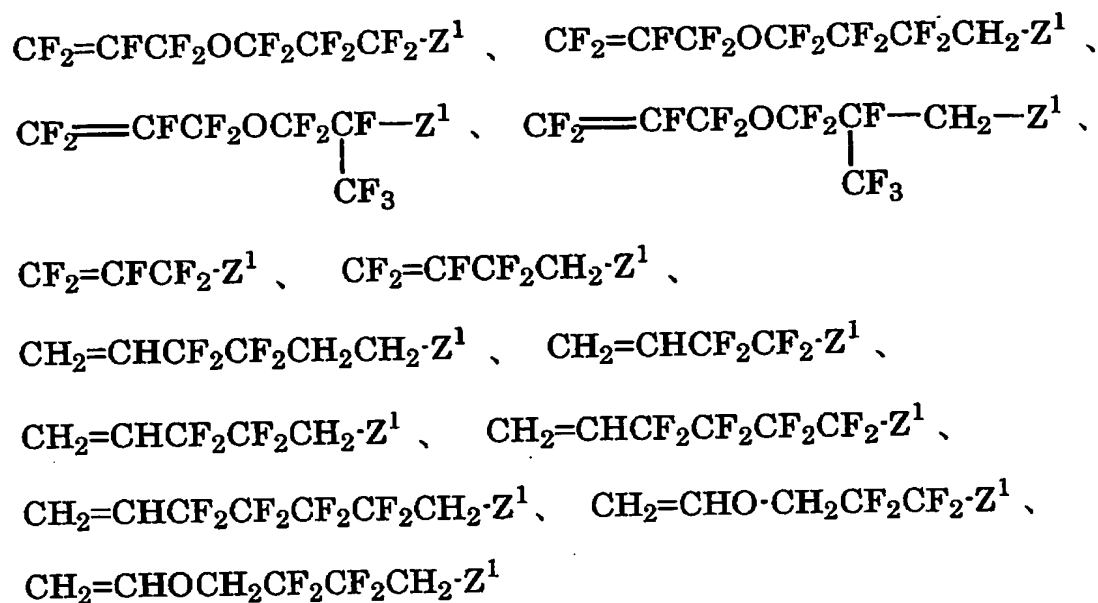


(以上、 Z^1 は上述の通り。 Rf^2 は、炭素数1~40の含フッ素アルキレン基又は炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基を表す。)

等が挙げられ、より具体的には、

【0035】

【化7】



【0036】

(以上、Z¹は上述の通り。)

等が挙げられる。

【0037】

上記①及び②で示した第3の単量体は、共重合性に優れ、かつ、本発明の環状エーテル共重合体の近赤外領域における透明性や塗装性を大きく損なわずに新たな機能を付与することができる点で好ましい例示である。

【0038】

本発明の環状エーテル共重合体は、上述のように、1, 3-ジオキソール環構造含有化合物とエーテル結合を有しない炭素数2～3の含フッ素オレフィン1種とに由来する繰り返し単位（以下、「主要2元単位」という。）に加えて、上述の第3の単量体に由来する繰り返し単位を導入したものである場合、上記第3の単量体に由来する繰り返し単位は、全繰り返し単位の20モル%未満であることが好ましく、より好ましくは10モル%未満、更に好ましくは5モル%未満である。

本明細書において、上記「第3の単量体に由来する繰り返し単位」は、本発明の

環状エーテル共重合体の分子構造上の一部分であって、上記主要 2 元単位以外の繰り返し単位である。

【0039】

本発明の環状エーテル共重合体が上記 1, 3-ジオキソール環構造含有化合物に由来する上記 1, 3-ジオキソール環構造単位と、上記 TFE に由来する TFE 単位とからなる 2 元共重合体である場合、上記 1, 3-ジオキソール環構造単位のモル数が、上記 1, 3-ジオキソール環構造単位のモル数と TFE 単位のモル数との合計の 45~60 モル%であることが好ましい。より好ましい下限は、47.5 モル%であり、更に好ましい下限は、50 モル%であり、特に好ましい下限は、55 モル%である。

上記 1, 3-ジオキソール環構造単位と TFE 単位とは、何れも、本発明の環状エーテル共重合体の分子構造上の一部分であって、それぞれ対応する単量体に由来する部分である。

上記 1, 3-ジオキソール環構造単位は、F-19 核磁気共鳴法 [$^{19}\text{F-NMR}$] により測定し算出される値である。

【0040】

本発明の環状エーテル共重合体は、カルボニル基を有する重合開始剤を用いて重合することにより得られたものであることが好ましく、上記カルボニル基を有する重合開始剤は、環状エーテル共重合体の単量体の総仕込み質量に対し 0.3~10 質量%用いたものであることが好ましい。0.3 質量%未満であると、基材に対する密着性が不十分となることがあり、10 質量%を超えると、上記重合開始剤の使用量に見合った効果が得られにくい。より好ましい上限は、8 質量%、更に好ましい上限は、5 質量%である。本発明の環状エーテル共重合体は、上記カルボニル基を有する重合開始剤を用いて重合することにより得られたものである場合、通常、ポリマー鎖末端に上記接着性官能基を有するものとして得られる。

【0041】

本発明の環状エーテル共重合体は、ポリマー鎖末端に上記接着性官能基を有するものであることが好ましい。上記ポリマー鎖末端は、通常、後述の重合開始剤又

は連鎖移動剤に由来するものである。上記ポリマー鎖末端は、後に適当な化学処理を施して、化学構造を変化させることも可能である。

【0042】

本発明の環状エーテル共重合体は、ガラス転移温度が 100°C ～ 135°C であるものである。上記ガラス転移温度が 100°C 未満であると、耐熱性が低下し、例えば、後述の光デバイスとして用いた場合に耐久性が不足する場合があります、 135°C を超えると、溶剤への溶解性が低下し、製膜性が低下し、基材との密着性に劣る場合がある。上記ガラス転移温度の好ましい下限は、 105°C であり、より好ましい下限は、 110°C であり、更に好ましい下限は、 120°C であり、好ましい上限は、 130°C である。

上記ガラス転移温度は、示差走査型熱量分析法〔DSC〕を用いて、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で得られる吸熱曲線の間接点の値をガラス転移温度としたものである。

【0043】

本発明の環状エーテル共重合体は、また、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン中 35°C における固有粘度が $0.01\sim 0.4\text{dl/g}$ であるものである。 0.01dl/g 未満であると、得られる塗膜にクラックが入りやすく、機械的強度が不足しやすい。 0.4dl/g を超えると、製膜性が低下し、基材との密着性が低下しやすい。固有粘度の好ましい下限は 0.05dl/g であり、好ましい上限は 0.3dl/g である。

上記固有粘度は、ウベローデ型毛細管粘度計を用いて 35°C においてパーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフランに溶解させた充分希薄な溶液の濃度を4点以上変えて測定し得られた還元粘度値より計算したものである。

【0044】

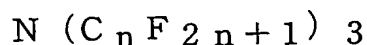
本発明のコーティング用樹脂組成物は、上記環状エーテル共重合体と、上記環状エーテル共重合体を溶解する溶剤とからなるものである。

上記環状エーテル共重合体を溶解する溶剤としては、パーフルオロ系溶剤、又は、水素原子及び／若しくは塩素原子を有するフッ素系溶剤が挙げられ、これらのなかから1種若しくは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0045】

上記パーフルオロ系溶剤としては特に限定されず、例えば、パーフルオロベンゼン、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロトリアルキルアミン $N(C_nF_{2n+1})_3$ (式中、 n は、2~4の整数を表す。)、パーフルオロアルカン C_nF_{2n+2} (式中、 n は、6~8の整数を表す。)、パーフルオロシクロアルカン、パーフルオロアルケン、パーフルオロ環状エーテル、ヘキサフルオロプロピレンオリゴマー、パーフルオロデカリン、パーフルオロ N -メチルモルホリン等が挙げられ、なかでも製膜性の観点からパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、

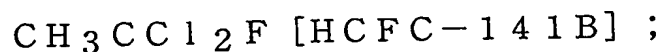
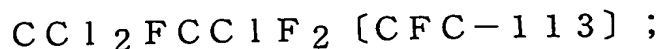
下記一般式(III)



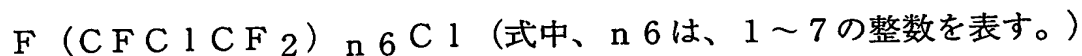
(式中、 n は、2~4の整数を表す。)で表されるパーフルオロトリアルキルアミンが好ましい。

【0046】

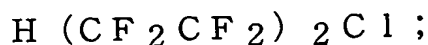
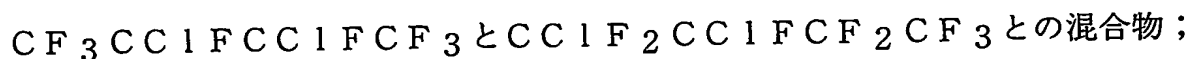
上記水素原子及び/若しくは塩素原子を有するフッ素系溶剤としては特に限定されず、例えば、 $CF_3CF_2CHCl_2$ と $CClF_2CF_2CHClF$ との混合物[HFC-225];



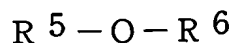
下記一般式



で表される含フッ素含塩素パーハロアルカン;



下記一般式(IV)



(R^5 は、エーテル結合を有してもよい炭素数1~12、好ましくは、炭素数3~12の直鎖状又は分岐状のポリフルオロアルキル基であり、 R^6 は、炭素数1~12、好ましくは、炭素数1~3の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。)で表されるフッ素系エーテル類;

下記一般式

$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{n7}\text{CH}_2\text{OH}$ ($n7$ は、1～3の整数を表す。)、

$\text{F}(\text{CF}_2)_{n8}\text{CH}_2\text{OH}$ ($n8$ は、1～5の整数を表す。)、

$\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{OH}$

で表されるフッ素系アルコール類

等が挙げられる。

上記一般式 (IV) で表されるフッ素系エーテル類としては具体的には、例えば

、

$\text{CHF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_3$ 、

$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_3$

、

$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

等が挙げられる。

【0047】

上記水素原子及び／若しくは塩素原子を有するフッ素系溶剤としては、なかでも

、製膜性の観点から $\text{HCFCl}-225$ 、

下記一般式

$\text{F}(\text{CFClCF}_2)_{n9}\text{Cl}$

(式中、 $n9$ は、1～7の整数を表す。) で表される含フッ素含塩素パーハロアルカン、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 等が好ましい。

【0048】

本発明の環状エーテル共重合体は、溶剤への溶解性を改善したものであり、従来、不溶又は溶解性不十分であった溶剤に対しても可溶化させることができるものである。具体的には、従来の1, 3-ジオキソール環構造含有化合物の共重合体では溶解させることが困難であった $\text{HCFCl}-225$ 、 $\text{CFCl}-113$ 、上記一般式 (III) で表されるパーフルオロトリアルキルアミン、上記一般式 (IV) で表されるフッ素系エーテル類等に可溶化させることができるものである。

【0049】

上記環状エーテル共重合体を溶解する溶剤としては、揮発性が低く、製膜時に波うちが起きにくい点で、上記パーフルオロ系溶剤よりも上記水素原子及び／若しくは塩素原子を有するフッ素系溶剤を用いることが好ましい。

【0050】

上記環状エーテル共重合体を溶解する溶剤は、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、HCF₃-225、CFC-113、上記一般式(III)で表されるパーフルオロトリアルキルアミン、及び、上記一般式(IV)で表されるフッ素系エーテル類からなる群により選ばれる少なくとも1種を含む溶剤であることが好ましい。

【0051】

上記環状エーテル共重合体を溶解する溶剤としては、2種以上を組み合わせる場合、高沸点溶剤と低沸点溶剤とを組み合わせる用いることが好ましい。

【0052】

上記高沸点溶剤と低沸点溶剤との組み合わせとしては、HCF₃-225とパーフルオロトリアルキルアミンN(C_nF_{2n+1})₃(式中、nは、2～4の整数を表す。)、又は、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフランとパーフルオロトリアルキルアミンN(C_nF_{2n+1})₃(式中、nは、2～4の整数を表す。))との組み合わせが好ましく、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフランとパーフルオロトリブチルアミンN(C₄F₉)₃との組み合わせがより好ましい。

【0053】

本発明の環状エーテル共重合体は、1,3-ジオキソール環構造含有化合物とエチレン型不飽和単量体とから得られる従来の共重合体に比べて、上述した環状エーテル共重合体を溶解する溶剤に対する溶解性が優れているものであり、上記従来の共重合体を溶解していた溶剤への溶解量を増加させ、用途に応じて高濃度のコーティング組成物を得ることを可能にするのみならず、上記従来の共重合体では溶解しなかったHCF₃-225への溶解をも可能にするものである。

【0054】

上記溶剤としては、更に、溶解性を低下させない範囲内で非フッ素系溶剤を加え

でもよい。上記非フッ素系溶剤としては特に限定されず、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶剤；ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチルー 2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル等のエステル系溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶剤；2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミノケトン、2-ヘプタノン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類又はこれらの2種以上の混合溶剤等が挙げられ、なかでも、エステル系溶剤が製膜性向上の観点から好ましい。

【0055】

本発明のコーティング用樹脂組成物の総質量に占める本発明の環状エーテル共重合体の濃度は、0.1～50質量%であることが好ましい。0.1質量%未満であると、コーティング物の生産性が低下しやすく、50質量%を超えると、コーティングして得られる膜の製膜性が低下しやすい。より好ましい下限は、1質量%、更に好ましい下限は、5質量%、特に好ましい下限は、7質量%、より好ましい上限は、30質量%、更に好ましい上限は、20質量%、特に好ましい上限は、15質量%である。

【0056】

本発明のコーティング用樹脂組成物は、添加剤を含むものであってもよい。上記添加剤として特に限定されず、例えば、屈折率調整剤、酸化防止剤、UV安定剤、レベリング剤、粘度調整剤、光安定剤、水分吸収剤、顔料、染料、補強剤等が挙げられる。

【0057】

本発明のコーティング用樹脂組成物は、上述のように用途に応じて高濃度に調製することができ、また、溶解し得る溶剤の選択の幅を従来よりも拡大したものであり、環状エーテル共重合体の性質、特に近赤外波長域での透明性を活かした用途に好適に用いることができる。

【0058】

本発明の積層体は、基材と、上記環状エーテル共重合体を用いて上記基材上に形成した薄膜とからなるものである。

本発明の積層体は、基材との密着性に優れたものとすることができ、例えば、JIS K 5400 6.15に準拠して碁盤目試験を行ったときに、剥離する割合が少ないものを得ることができる。本発明の積層体は、環状エーテル共重合体として後述の接着性末端を有するものを用いることができるので、基材との密着性に優れたものとすることができる。密着性が悪いと、例えば、シリコンウェハ上に形成した光集積回路をチップの寸法にあわせ縦・横にカットするダイシング工程において、上記薄膜が基板から剥離してしまい好ましくない。

【0059】

上記基材としては特に限定されず、例えば、シリコン；アルミニウム、アルミニウム合金、銀、金、プラチナ、ニッケル、銅、チタン等の金属；ガラス；ポリイミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の樹脂等からなるものが挙げられる。上記基材としては特に限定されないが、例えば、光回路等の光デバイスを形成するための基板等が挙げられ、上記基板としては、汎用性の点でシリコンウェハが好ましい。上記基板は、密着性向上のためにプラズマ処理やオゾン処理といった表面処理やシランカップリング剤等のプライマー塗布等を適宜行ったものであってもよい。

【0060】

本発明の積層体の製造方法としては特に限定されないが、例えば、上述のコーティング用樹脂組成物を上記基材に塗布して薄膜を形成する方法、上述の環状エーテル共重合体からなるフィルム、好ましくはキャストフィルムを予め作製し、上記基材上に被せる方法、上記環状エーテル共重合体からなる粉体塗料を上記基材

に塗布したのち焼成することにより薄膜を形成する方法、蒸着法により直接基材に上述の環状エーテル共重合体の薄膜を形成する方法等が挙げられ、なかでも、薄膜のレベリング性の点で、コーティング用樹脂組成物を用いる方法が好ましい。

上記薄膜の膜厚は、 $1000\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。上記薄膜の膜厚は、上記範囲内であれば好ましい下限を例えば、 20nm とすることができる。

【0061】

本発明の積層体は、上記基材と、上記環状エーテル共重合体を用いて上記基材上に形成した薄膜とからなる積層体であって、上記薄膜は、膜厚が $1000\mu\text{m}$ 以下であり、基盤目試験を行ったときに剥離する割合が $50/100$ 以下であるものが好ましい。 $50/100$ を超えると、例えば、シリコンウェハ上に形成した光集積回路をチップの寸法にあわせ縦・横にカットするダイシング工程において、上記薄膜が基板から剥離してしまうことが多く、実用上好ましくない。より好ましくは、 $40/100$ 以下であり、更に好ましくは、 $30/100$ 以下である。

【0062】

本発明の積層体は、基材と上記環状エーテル共重合体からなる薄膜との密着性に優れており、例えば、得られた積層体を適当な大きさにカッティングする際、基材から薄膜が剥離しにくい効果がある。上記のような効果を奏する機構としては明確ではないが以下のように考えられる。

即ち、上記環状エーテル共重合体は、上述の範囲内の固有粘度を有することから比較的分子量であることがわかるが、低分子量体であることにより、ポリマー単位重量あたりに含まれるポリマー鎖末端の数が比較的多く、しかも、ポリマー鎖末端は後述の接着性末端とすることができるので、基材との密着性に優れるのではないかと考えられる。

【0063】

本発明の積層体の用途としては特に限定されず、例えば、上記環状エーテル共重合体の性質、特に近赤外波長域での透明性を活かした用途に好適に用いることが

でき、このような用途としては、例えば、近赤外波長域で用いられる光学フィルター、集光レンズ、反射防止剤、屈折率調整材等が挙げられる。

【0064】

本発明の環状エーテル共重合体は、上記積層体に限られず、光学材料として好適に用いることができる。

上記光学材料は、後述の光デバイスを製造するための素材となるものであり、粉体であってもよいし、本発明のコーティング用樹脂組成物のように溶剤に溶解してなるものであってもよいし、膜その他の原始的な形状を有する成形体であってもよい。

【0065】

上記光学材料としては特に限定されず、例えば、光導波路用材料等の光デバイス用光学材料や光デバイスの加工に必要な封止部材用材料やレンズ用材料や発光素子として有用であり、また、反射防止膜等の表示デバイス用の光学材料としても有用である。

【0066】

ここで、光デバイス用光学材料としては、光増幅素子、光スイッチ、光フィルタ、光分岐素子、波長変換素子等任意のものを挙げることができる。また、N分岐導波路（Nは2以上の整数）を含む光分岐素子と上記素子を組み合わせた光回路は今後の高度情報通信社会においては極めて有用である。これらの素子を組み合わせることにより、光ルーター、ONU、OADM、メディアコンバーター等を利用することができる。

光導波路素子の形式は、平面型、ストリップ型、リッジ型、埋込み型等の用途に応じた形式を適宜とることができる。

【0067】

発光素子としては、例えば、EL素子、ポリマー発光ダイオード、発光ダイオード、光ファイバーレーザー、レーザー素子、光ファイバー、液晶バックライト、光検知器等が挙げられ、大型ディスプレイ、照明、液晶、光ディスク、レーザープリンター、医療用レーザー、レーザー加工、印刷、コピー機器等に応用される。

【0068】

レンズ用材料としては、ピックアップレンズ、めがね用レンズ、カメラ用レンズ、プロジェクター用フレネルレンズ、コンタクトレンズ等が挙げられる。

【0069】

光デバイスの加工に必要な封止部材用材料としては、例えば、発光ダイオード（LED）、EL素子、非線形光学素子等の発光素子や受光素子等の光機能素子のパッケージ（封入）、表面実装等が挙げられる。封止された光素子は種々の場所に使用されるが、非限定的な例示としては、ハイマウントストップランプやメーターパネル、携帯電話のバックライト、各種電気製品のリモートコントロール装置の光源等の発光素子；カメラのオートフォーカス、CD/DVD用光ピックアップ用受光素子等が挙げられる。

また、白色LED用の演色材のマトリックス高分子としても有用である。

表示デバイス用の光学材料としては、反射防止材、照明器具のカバー材、ディスプレイ保護板、透明ケース、表示板、自動車用部品等が挙げられる。

また、光ディスク基板等に用いることもできる。

【0070】

本発明の光学材料は、ガラス転移温度が高いので、耐熱性の光伝送媒体、コアとクラッドで形成されるプラスチック光ファイバーのコア及び／又はクラッド材に利用することができる。

【0071】

本発明の光学材料を用いた上記プラスチック光ファイバーは耐熱性が高いので、100℃以上の耐熱が必要となる場合に有用である。例えば、ライトガイドにおいては、ハロゲン光源に接近してプラスチック光ファイバーを敷設する際に耐熱性が必要になる。センサー用途においては、例えば、車のヘッドライト照明の検知や溶融プレス機の位置決めセンサー等、雰囲気が高温になる部分の検出の際に耐熱性が必要になる。産業用ロボットのセンサーも同様である。光通信用途においては、例えば、車載LANにおいて高温になるエンジンルーム内、車の天井部分、インストールパネル等に配線する際には100℃以上の耐熱性が必要となる。航空機に搭載される場合も同様である。ファクトリーオートメーション（F

A) 用途におけるプラスチック光ファイバー配線に関しても高温の環境に曝される場合、耐熱性が必要である。また、屋外にて使用する際や屋内であってもビルの屋上の配電盤室内や通信基地局等、通常の空調設備がない環境のため耐熱性が要求されている。本発明の光学材料は、これらの用途に効果的に利用することができる。

【0072】

本発明の光デバイスは、光導波路を有する光デバイスであって、上記光導波路は、上記光学材料を用いて形成したコア、及び／又は、上記光学材料を用いて形成したクラッドを有するものである。

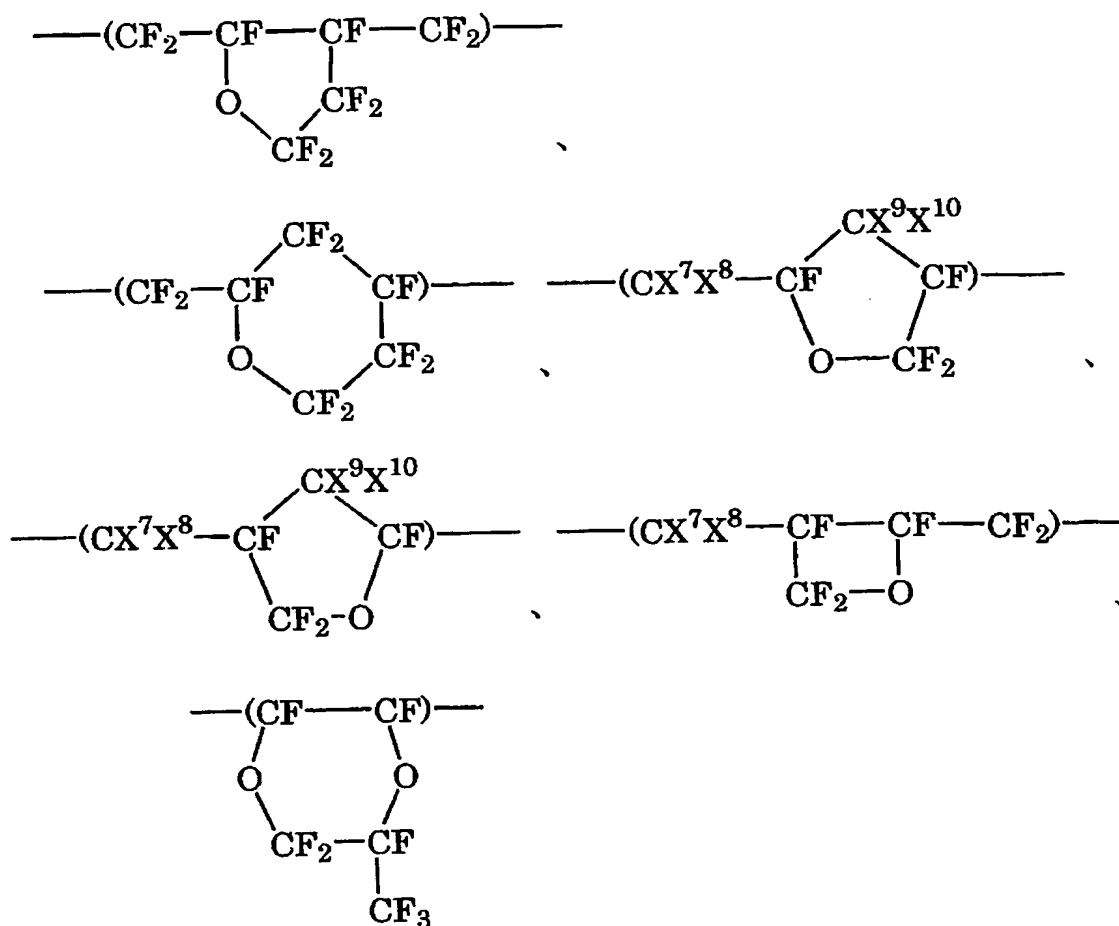
【0073】

上記光デバイスにおいて、コアは、単に光透過性を有するものであってもよいが、更に、用途に応じた機能をも有するものであってもよい。コアの屈折率は、上述のクラッドの屈折率よりも高くなければならず、コアとクラッドとの屈折率の差は、0.001以上であることが好ましく、0.003以上であることがより好ましい。本発明の光デバイスにおけるコアとしては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂、環状アモルファスフッ素樹脂等の高分子材料からなるものが挙げられ、これらの高分子材料を構成する分子が有する一部若しくは全ての水素原子をフッ素原子に置換した含フッ素高分子材料が近赤外波長域での透明性の観点から好ましい。

上記環状アモルファスフッ素樹脂としては特に限定されないが、例えば、

【0074】

【化 8】

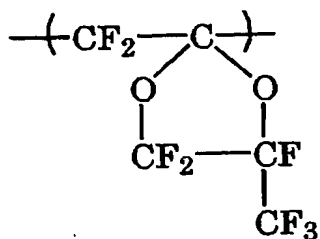


【0075】

(式中、X⁷、X⁸、X⁹及びX¹⁰は、同一又は異なり、H若しくはFを表す。)、

【0076】

【化 9】



【0077】

等の繰り返し単位を分子構造中に有するものが挙げられる。

【0078】

上記光デバイスにおけるコアとしては、また、上述の環状エーテル共重合体に、屈折率を上げるためのドーパントを添加したものを用いることもできる。上記ドーパントとしては特に限定されないが、例えば、フタル酸ベンジル-*n*-ブチル（屈折率：1.575）、1-メトキシフェニル-1-フェニルエタン（屈折率：1.571）、安息香酸ベンジル（屈折率：1.568）、ブロモベンゼン（屈折率：1.557）、*o*-ジクロロベンゼン（屈折率：1.551）、*m*-ジクロロベンゼン（屈折率：1.543）、1,2'-ジブロモエタン（屈折率：1.538）、3-フェニル-1-プロパノール（屈折率：1.532）、ジフェニルフタル酸（ $C_6H_4(COOC_6H_5)_2$ ）、トリフェニルフォスフィン（ $(C_6H_5)_3P$ ）及びジベンジルフォスフェート（ $(C_6H_5CH_2O)_2PHO_2$ ）、4,4'-ジブロモベンジル、4,4'-ジブロモビフェニル、2,4'-ジブロモアセトフェノン、3',4'-ジクロロアセトフェノン、3,4-ジクロロアニリン、2,4-ジブロモアニリン、2,6-ジブロモアニリン、1,4-ジブロモベンゼン等の低分子化合物等を添加することができる。

【0079】

上記低分子化合物は、単純に本発明の光学材料の屈折率を一様に調整するばかりではなく、例えば、特開平8-110420号公報記載の屈折率分布（グレーデッドインデックス）型光ファイバーを得るためのドーパントとして機能する。本発明の光学材料は、耐熱性の屈折率分布（グレーデッドインデックス）型光ファイバーを得るのにも有用な材料である。

【0080】

上記ドーパントとしてはまた、炭素原子に結合した水素原子を含まないハロゲン化芳香族炭化水素も屈折率調整剤として用いることができる。特に、ハロゲン原子としてフッ素原子のみを含むハロゲン化芳香族炭化水素やフッ素原子と他のハロゲン原子を含むハロゲン化芳香族炭化水素が、フッ素系重合体との相溶性の面で好ましい。

【0081】

上記ハロゲン化芳香族炭化水素としては、例えば、式 $\Phi-Z_b$ (Φ は、 b 個のパーフルオロ芳香環残基を表し、 Z は、フッ素以外のハロゲン原子、 $-Rf^3$ 、 $-CORf^3$ 、 $-ORf^3$ 又は CN を表す。但し、 Rf^3 は、パーフルオロアルキル基、パーハロポリフルオロアルキル基又は1個の Φ を表す。 b は、0以上の整数を表す。)で表される化合物がある。芳香環としては、ベンゼン環やナフタレン環がある。 Rf^3 であるパーフルオロアルキル基やパーハロポリフルオロアルキル基の炭素数は、5以下が好ましい。フッ素以外のハロゲン原子としては、塩素原子や臭素原子が好ましい。

【0082】

上記ハロゲン化芳香族炭化水素としては特に限定されず、例えば、1, 3-ジブロモテトラフルオロベンゼン、1, 4-ジブロモテトラフルオロベンゼン、2-ブロモテトラフルオロベンゾトリフルオリド、クロロペンタフルオロベンゼン、ブロモペンタフルオロベンゼン、ヨードペンタフルオロベンゼン、デカフルオロベンゾフェノン、パーフルオロアセトフェノン、パーフルオロビフェニル、クロロヘプタフルオロナフタレン、プロモヘプタフルオロナフタレン等が挙げられる。

オリゴマーとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)等の含フッ素単量体の単独重合オリゴマー、これら単量体の2種以上の共重合オリゴマー等が挙げられる。また、 $-CF_2CF(CF_3)O-$ や $-(CF_2)_{n1}O-$ ($n1$ は1~3の整数)の構造単位を有するパーフルオロポリエーテル等も使用できる。

【0083】

本発明の光デバイスにおいて、コアは、光機能性をもたせる目的で、希土類金属イオン及び／若しくは無機蛍光物質、非線形光学材料、又は、フォトクロミック材料を含有したものであってもよい。上記希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質と高分子材料とからなる組成物をコアに用いることにより、光増幅作用、発光作用等の光機能性を付与することができる。

上記コアを形成するポリマーとしては、本発明の環状エーテル共重合体を用いることができるが、用いる場合、透明性、発光効率、増幅効率等の観点から、上記一般式 (I) における R^1 又は R^2 の少なくとも何れかが F 若しくは炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基であることに加えて、上記環状エーテル共重合体は、分子構造中のその他の水素原子の一部をフッ素原子で置換したものが好ましく、分子構造中のその他の水素原子の全部をフッ素原子で置換したものがより好ましい。

本明細書において、コアを形成するポリマーを「コア形成ポリマー」という。

本明細書において、希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質、非線形光学材料、又は、フォトクロミック材料と上記コア形成ポリマーとからなる組成物を、「コア形成ポリマー組成物」ということがある。

本発明の光デバイスにおいて、コアは、上述した環状エーテル共重合体からなる光学材料と、更に、希土類金属イオン及び／若しくは無機蛍光物質、非線形光学材料、又は、フォトクロミック材料とを用いて形成したものであってもよく、上記環状エーテル共重合体からなる光学材料と、更に、希土類金属イオンとを用いて形成したものであることが好ましい。

【0084】

本発明の光デバイスにおいて、コアに用いられる無機蛍光物質は、発光素子から発光された電磁波で励起されて蛍光を発する蛍光物質である。上記無機蛍光物質としては特に限定されず、例えば、セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体、ペリレン系誘導体、銅で賦活されたセレン化亜鉛等が挙げられる。特に、イットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体は、発光素子に窒化物半導体を用いた場合、耐光性や効率等の観点から好ましい。

【0085】

セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体は、ガーネット構造であるので、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークを 450 nm 付近に有している。また、発光ピークも 530 nm 付近にあり 700 nm まで裾を引くブロードな発光スペクトルを有している。なお、本発明においてセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体とは、

最も広義に解釈するものとして $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ のイットリウム (Y) の代わりに Lu、Sc、La、Gd、Sm から選択される少なくとも 1 種と置換することができるものである。また、アルミニウム (Al) の代わりに Ga、In、B、Tl から選択される少なくとも 1 種と置換することができるものである。組成を変化することで発光色を連続的に調節することが可能である。即ち、長波長側の強度が Gd の組成比で連続的に変えられる等、窒化物半導体の青色系発光を白色系発光に変換するための理想条件を備えている。同様に、Lu、La、Sc や Sm 等を加えて所望の特性を得るようにしてもよい。

【0086】

上記無機蛍光物質は、Y、Gd、Ce、Sm、La、Al 及び Ga の原料として酸化物、又は、高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ce、Sm、La の希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蓚酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空气中 $1350 \sim 1450^\circ\text{C}$ の温度範囲で 2～5 時間焼成して焼成品を得、次に焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥を経て最後に篩を通すことで得ることができる。

【0087】

上記コア形成ポリマー組成物に用いられる希土類金属イオンとしては、エルビウム (Er) イオン、ツリウム (Tm) イオン、プラセオジウム (Pr) イオン、ホルミウム (Ho) イオン、ネオジウム (Nd) イオン、ジスプロシウム (Dy) イオン、セリウム (Ce) イオン、サマリウム (Sm) イオン及びユーロピウム (Eu) イオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。上記コア形成ポリマーは、希土類金属イオンを陽イオンの形で含むが、希土類金属陽イオンは 1 種でもよいし、複数種混合してもよい。

【0088】

上記コア形成ポリマー組成物に用いられる希土類金属陽イオンの価数に制限はなく、通常、2 価又は 3 価陽イオンとして用いられ、上記希土類金属陽イオンはま

た通常、希土類金属化合物や錯体の形態で配合される。上記希土類金属化合物としては、塩化物、臭化物、ヨウ化物等のハロゲン化物；硝酸塩、過塩素酸塩、臭素酸塩、酢酸塩、硫酸塩、リン酸塩等の塩等が、コア形成ポリマーへの分散性が良好である点で好適である。また、複硝酸塩、複硫酸塩、キレート化物、錯体等も使用可能である。例えば、スルホンアミド類、スルホンイミド類、 β ジケトン類、スルホン酸類、リン酸類等が挙げられ、なかでもそれらの含フッ素化合物が好ましい。

【0089】

本発明の光デバイスにおいて、コアに好適な希土類金属イオンを含むハロゲン化物又は塩としては特に限定されず、例えば、塩化プラセオジウム、臭化プラセオジウム、ヨウ化プラセオジウム、硝酸プラセオジウム、過塩素酸プラセオジウム、臭素酸プラセオジウム、酢酸プラセオジウム、硫酸プラセオジウム、リン酸プラセオジウム等のプラセオジウム塩、塩化ネオジウム、臭化ネオジウム、ヨウ化ネオジウム、硝酸ネオジウム、過塩素酸ネオジウム、臭素酸ネオジウム、酢酸ネオジウム、硫酸ネオジウム、リン酸ネオジウム等のネオジウム塩、塩化ユーロピウム、臭化ユーロピウム、ヨウ化ユーロピウム、硝酸ユーロピウム、過塩素酸ユーロピウム、臭素酸ユーロピウム、酢酸ユーロピウム、硫酸ユーロピウム、リン酸ユーロピウム等のユーロピウム塩、塩化エルビウム、臭化エルビウム、ヨウ化エルビウム、硝酸エルビウム、過塩素酸エルビウム、臭素酸エルビウム、酢酸エルビウム、硫酸エルビウム、リン酸エルビウム等のエルビウム塩等が挙げられる。

【0090】

本発明の光デバイスにおいて、コアに好適な希土類金属イオンを含む錯体としては特に限定されず、例えば、トリス（ジベンゾイルメチド）エルビウム（III）、トリス（ベンゾイルトリフルオロアセトナト）エルビウム（III）、トリス（ヘキサフルオロアセトナト）エルビウム（III）、トリス（ジベンゾイルメチド）エルビウム（III）、トリス（ベンゾイルトリフルオロアセトナト）エルビウム（III）、トリス（ヘキサフルオロアセトナト）エルビウム（III）、トリス（ジベンゾイルメチド）ネオジウム（III）、トリス（ベンゾイ

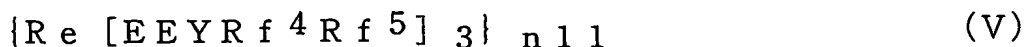
ルトリフルオロアセトナト) ネオジウム (III)、トリス (ヘキサフルオロアセトナト) ネオジウム (III) 等が挙げられ、また、それらはテトラキス (ヘキサフルオロアセトナト) ネオジウム (III) のようなテトラキス錯体であってもよい。希土類金属イオンを含む錯体としては他にも、 $\text{Nd} [\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]_3$ 、 $\text{Nd} [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_4\text{F}_9]_3$ 、 $\text{Nd} [\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_6\text{F}_5]_3$ 、 $\text{Nd} [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_6\text{F}_5]_3$ 、 $\text{Nd} [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]_3$ 、 $\text{Nd} [\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}]_3$ 、 $\text{Nd} [\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_2\text{F}_5]_3$ 、 $\text{Nd} [\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3]_3$ 、 $\text{Nd} [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCOC}_3\text{F}_7]_3$ 、 $\text{Nd} [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCOCF}_3]_3$ 、 $\text{Nd} [\text{O}_3\text{SC}_8\text{F}_{17}]_3$ 、 $\text{Nd} [\text{O}_3\text{SCF}_3]_3$ 等が挙げられる。

【0091】

上述した希土類金属化合物や錯体のうち、光通信用の光増幅器の用途では、近赤外領域の蛍光発生能を有するものが好ましく、なかでも、シリカガラス等の無機ガラスの光ファイバに好適な信号波長である 1300～1550 nm 程度の波長の蛍光を発生する能力を有するネオジウム塩、プラセオジウム塩、エルビウム塩及びそれらの錯体がより好ましい。また、有機高分子材料を光ファイバとして用いる場合に使用される可視波長域である 650 nm 帯域の増幅にはユーロピウム塩及びその錯体が最も好適である。発光素子としての用途では、青色発光のツリウム塩、緑色発光のテルビウム塩、赤色発光のユーロピウム塩が好適である。

【0092】

希土類金属イオンは、また、下記一般式 (V) で表されるポリマー錯体中に含まれていてもよい。



ここで、Re は、希土類金属を表し、 Rf^4 及び Rf^5 は、同一又は異なり、1 価の全ハロゲン化有機基を表す。E は、周期表の VIA 族の元素を表し、Y は、周期表の VA 族の元素を表す。

高効率の光増幅、発光の観点から、好ましい Rf^4 、 Rf^5 としては、 $-\text{OC}_6\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ ($m=1\sim 8$) が挙げられる。

高効率の光増幅、発光の観点から、Eとして、好ましくはO又はS、より好ましくはOが挙げられる。

高効率の光増幅、発光の観点から、Yとして、好ましくはN又はP、より好ましくはPが挙げられる。

【0093】

上記コア形成ポリマー組成物は、希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質を0.001～25質量%（希土類金属イオン含有量に関してはイオンとしての質量%、以下同様）含有することが好ましい。使用する希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質並びにコア形成ポリマーの種類等によって異なるが、希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質の含有量が0.001質量%未満であると、目的とする光増幅作用等の望ましい性質が発揮されなくなる場合があり、25質量%を超えると、希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質の分散性が悪くなることがあり、何れも好ましくない。光増幅器や光導波路等の光通信用部品や発光体として利用する場合には、上記希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質の含有量は、蛍光強度の観点から、より好ましい下限は、0.01質量%、更に好ましい下限は、0.1質量%、特に好ましい下限は、0.5質量%、より好ましい上限は、20質量%、更に好ましい上限は、15質量%、特に好ましい上限は、10質量%である。なお、希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質の含有量は、約600℃の温度の電気炉中で有機成分を燃焼してその灰分を定量するか、又は、蛍光X線分析等の物理化学的手法により定量的に測定することができる。

【0094】

通信光の減衰を回復せしめる役目を果たす光ファイバー増幅器等の光増幅器においては、通信光波長の蛍光を発生する希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質を有効に励起せしめる励起光（ポンプ光）を常時通過させ続け、通信光パルスによる誘導放出現象によりこのパルス波形と同一の蛍光を発生せしめ増幅作用とする。従って、上記コア形成ポリマー組成物を光増幅器用途として用いる場合には、希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質由来の励起光における蛍光発生能を有することが必要である。

【0095】

発光素子においては、また、可視から近赤外帯域の波長に蛍光を発生する希土類金属イオンを含有させ、励起光を照射し、目的とする波長の発光を得る。従って、上記コア形成ポリマーを発光体用途として用いる場合には、希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質由来の励起光における蛍光発生能を有することが必要である。

【0096】

上記コア形成ポリマー組成物は、希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質をコア形成ポリマーに配合することによって調製することができる。希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質をコア形成ポリマーに配合する方法としては特に制限はなく、希土類金属イオン及び／若しくは無機蛍光物質を含む上記化合物や錯体をコア形成ポリマーに溶解若しくは分散させるか、又は、コア形成ポリマーにイオン結合、配位結合、包接等によって希土類金属イオン及び／若しくは無機蛍光物質を担持させてもよい。

【0097】

上記希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質とコア形成ポリマーとからなるコア形成ポリマー組成物を調製する方法としては具体的には、(1) コア形成ポリマーの構造単位を与える単量体に希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質を含む化合物や錯体を添加した後、溶液重合法やアニオン重合法等の公知の合成法でコア形成ポリマーを生成せしめる方法、(2) コア形成ポリマーを溶剤に溶解して調製した溶液に上記希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質を含む化合物や錯体を添加混合した後、溶剤を除去する方法、(3) コア形成ポリマーと上記希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質を含む化合物や錯体とを熔融混練する方法等が挙げられ、これらのうち、上記(2)の方法が、コア形成ポリマー中における希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質を含む化合物や錯体の分散性が良好である点で最も好適である。特に好適な方法は、希土類金属イオン及び／又は無機蛍光物質を含む化合物や錯体の溶液にコア形成ポリマーを溶解し、得られた均一溶液を昇温して溶媒を留去する方法である。なお、溶剤を留去せず、溶液又は分散液の状態の組成物を光学素子形成プロセスにおける溶液の原体として使用してもよい。

【0098】

非線形光学材料と高分子材料とからなる組成物をコアに用いることにより、波長変換等の光機能性をコアに付与することができる。

上記コアを形成するポリマーとしては、本発明の環状エーテル共重合体を用いることができるが、用いる場合、透明性、発光効率、増幅効率等の観点から、上記一般式(I)におけるR¹又はR²の少なくとも何れかがF若しくは炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であることに加えて、上記環状エーテル共重合体は、分子構造中のその他の水素原子の一部をフッ素原子で置換したものが好ましく、分子構造中のその他の水素原子の全部をフッ素原子で置換したものがより好ましい。

【0099】

上記非線形光学材料は、機能性の光学素子や光学部品に使用して非線形光学効果を発現する素材物質のことである。また、非線形光学効果とは、外部強電界により誘起される原子や分子の分極において、非線形分極が無視できなくなった結果生じる光学効果をいう。例えば、2次の非線形光学効果ではポッケルス効果、パラメトリック発振、第2高調波発生(SHG)等が、また、3次の非線形光学効果ではカー効果、静電誘導SHG、第3高調波発生(THG)、光強度による屈折率の変化等が知られている。

【0100】

2次非線形光学効果は、波長変換(SHG)素子、電気光学変調器等に、3次の非線形光学効果は、波長変換(THG)素子、高速光シャッター光演算、光双安定性素子、光スイッチング等への応用が可能である。

【0101】

本発明の光デバイスにおいて、コアに用いられる非線形光学材料としては特に限定されず、例えば、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)、1-(4-ニトロフェニル)-3,5-ジメチルピラゾール(DMNP)、2-(2,2-ジシアノビニル)アニソール(DIVA)、4'-ニトロベンジリデン-3-アセトアミノ-4-メトキシアニリン(MNBA)、4-[N-(2-ヒドロキシエチル)-N-エチルアミノ]-4'-ニトロアゾベンゼン(DR-1)、4-

ニトロアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロ-N-メチルアニリン、4-ニトロ-N-シアノメチルアニリン、N, N-ジメチル-4-ニトロアニリン、2-アミノ-5-ニトロピリジン、2-(N-シクロオクチル)アミノ-5-ニトロピリジン、4-[1-(2-メチロール)ピロリジニル]-ニトロベンゼン、2-[1-(2-メチロール)ピロリジニル]-3-ニトロピリジン、2-[N-(α -メチルベンジル)アミノ]-5-ニトロピリジン、メチル-N-(2, 4-ジニトロフェニル)アラニネート、1-(4-ニトロフェニル)-3, 5-フェニルピロール、2, 4-ジニトロアニリン、2-フルオロニトロベンゼン、4-フルオロニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、2-ブロモ-4-ニトロアニリン、4-ニトロ-2-(N-アセチル)アミノ-N, N-ジメチルアニリン、3-メチル-4-ニトロピリジンN-オキシド、4-ニトロアニソール、4-ニトロトルエン、4-シアノアニリン、4-シアノ-N, N-ジメチルアニリン、4-シアノアニソール、4-シアノトルエン、4-アミノアセトフェノン、4-N, N-ジメチルアミノピリジンN-オキシド、4-N, N-ジメチルアミノ- β -ニトロスチレン、4-N, N-ジメチルアミノシンナムアルデヒド、4-メトキシシンナムアルデヒド、1-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-4-ニトロブター1, 3-ジエン、1-(4-シアノフェニル)-4-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-ブター1, 3-ジエン、4-ニトロトランス-スチルベン、4-クロロトランス-スチルベン、トランス-4-アザスチルベン、4-アミノトランス-スチルベン、4-N, N-ジメチルアミノトランス-スチルベン、4-アミノ4'-ニトロトランス-スチルベン、4-N, N-ジメチルアミノ-4'-ニトロトランス-スチルベン、3-メチル-4-メトキシ-4'-ニトロトランス-スチルベン、4-メチル-4'-ニトロトランス-スチルベン、4-クロロ-4'-ニトロトランス-スチルベン、4-メトキシ-4'-シアノトランス-スチルベン、4-N, N-ジメチルアミノ-4'-クロロトランス-スチルベン、4-N, N-ジメチルアミノ-4'-アザスチルベンN-オキシド、2-(4-シアノメチレン-シクロヘキサ-2, 5-ジエニリジン)イミダゾリジン、2-(4-ジシアノメチレン

ーシクロヘキサ-2, 5-ジエニリジン) イミダゾリジン、4-[(1-メチル-4-(1H)-ピリジニデン)エチリデン] 2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン、3-エチル-2-[2-(4-オキソ-2, 5-シクロヘキサジエニリデン)エチリデン]-2, 3-ジヒドロベンゾチアゾール、2-[6-(4-カルボキシフェニルアミノ)シクロヘキサ-2, 4-ジエニリデン]-3-エチル-2, 3-ジヒドロキシベンゾチアゾール、モノメチルウレア、sym-ジメチルウレア、テトラメチルウレア、N, N'-ジ(4-エチルカルボキシル)フェニル-メチレンジアミン、テトラメチルテトラチアフルバレン・シアノエトキシカルボニルメチレン結合物(電荷移動錯体)、N-メチルメロシアニン、N-オクタデシルメロシアニン等の有機化合物が挙げられ、上に挙げた有機化合物を1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0102】

上記非線形光学材料は、コア形成ポリマー100質量部に対して0.1~50質量部であることが好ましい。非線形光学材料の使用量が0.1質量部未満であると、電気光学効果が小さくなりやすく、50質量部を超えると、薄膜化が不可能となったり、不透明になるといった問題を生じやすい。より好ましい下限は、0.5質量部、より好ましい上限は、30質量部である。

【0103】

本発明の光デバイスは、必要に応じて適宜、非線形光学層の上下に電極を設けたものであってもよい。電極としては、種々の導電体が挙げられるが、素材としては、ITO、金、銀、クロム、アルミニウム等が好適に使用される。本発明の非線形光導波路素子は、直線型素子、Y分岐型素子、方向性結合型素子、マッハツェンダー干渉型素子、ファブリペロー共振器型素子、分極反転型SHG素子等種々の用途の素子に用いることができる。

【0104】

このような高分子組成物は一般には配向性がなく、このままでは電気光学効果を利用した光スイッチや変調素子等の材料として用いることができない。一般に配向性のない高分子材料に対し、加熱しながら直流電場を印加して配向させる、すなわち、ポーリング処理により電気光学効果を発現させる手法が用いられる。

【0105】

非線形光学材料とコア形成ポリマーとからなるコア形成ポリマー組成物を調製する方法としては特に制限はない。非線形光学材料をコア形成ポリマーに溶解又は分散させるか、又は、コア形成ポリマーを構成するポリマーの主鎖中、主鎖末端又は側鎖に、イオン結合、配位結合、包接等によって担持させてもよい。

【0106】

非線形光学材料とコア形成ポリマーとからなるコア形成ポリマー組成物を調製する方法としては具体的には、(1) コア形成ポリマーを構成するモノマーに非線形光学材料を添加した後、溶液重合法、アニオン重合法等の公知の合成法でコア材用ポリマーを生成せしめる方法、(2) コア形成ポリマーを溶剤に溶解し調整した溶液に非線形光学材料を添加して混合した後、溶剤を除去する方法、又は、(3) コア形成ポリマーと非線形光学材料とを熔融混練する方法等が挙げられ、これらの方法のうち上記(2)の方法が、コア形成ポリマーに非線形光学材料を均一に分散できる点で最も好適である。特に好適な方法は、上記非線形光学材料の溶液にコア形成ポリマーを溶解し、得られた均一溶液を昇温して溶媒を留去する方法である。なお、溶媒を留去せず、溶液又は分散液の状態の組成物を後述の導波路形成プロセスにおける溶液の原体として使用してもよい。

【0107】

フォトクロミック材料と高分子材料とからなる組成物をコアに用いることにより、スイッチング、フィルター等の光機能性をコアに付与することができる。

上記コアを形成するポリマーとしては、本発明の環状エーテル共重合体を用いることができるが、用いる場合、透明性、発光効率、増幅効率等の観点から、上記一般式(I)における R^1 又は R^2 の少なくとも何れかがF若しくは炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であることに加えて、上記環状エーテル共重合体は、分子構造中のその他の水素原子の一部をフッ素原子で置換したものが好ましく、分子構造中のその他の水素原子の全部をフッ素原子で置換したものがより好ましい。

上記フォトクロミック材料は、マトリックス中に分散可能であれば、特に限定されないが、ベンゾスピラン化合物、スピロオキサジン化合物、ジチゾン水銀化合

物フェナジン化合物、フェノチアジン化合物等が好適である。

【0108】

本発明の光デバイス製造方法は、上述の環状エーテル共重合体を用いることにより光デバイスを製造するものである。上記光デバイス製造方法は、上記環状エーテル共重合体の製造を行う工程（１）、上記環状エーテル共重合体と、上記環状エーテル共重合体を溶解する溶剤とを用いてコーティング用樹脂組成物を調製する工程（２）、基材上に上記コーティング用樹脂組成物を用いて下部クラッドを形成する工程（３）、上記下部クラッド上にコアを形成する工程（４）、及び、上記工程（４）により得られた上記下部クラッド上に上記コアを形成したものの上に上記コーティング用樹脂組成物を用いて上部クラッドを形成する工程（５）を有するものである。

【0109】

上記工程（１）において、環状エーテル共重合体の製造を行う方法としては、ラジカル重合を用いることが一般的であり、ラジカル重合であれば、溶液重合、懸濁重合、塊状重合、乳化重合の何れであってもよく、なかでも、得られる環状エーテル共重合体の組成や分子量を調整しやすい点から、溶液重合、懸濁重合が好ましい。

【0110】

上記環状エーテル共重合体の製造に用いるラジカル発生源としては、ラジカル重合開始剤、光、熱等が利用可能であり、好ましくはラジカル重合開始剤の存在下で製造することが、重合度の制御できる点で、反応をスムーズに進行させることができる点で、また高収量で重合体を得られる点で好ましい。

【0111】

ラジカル重合開始剤としては、パーオキサイド類、アゾ系開始剤等が利用できる。

パーオキサイド類としては、例えば、*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、*i*-プロピルパーオキシジカーボネート、*n*-ブチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシジカーボネート、ビス（４-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート〔TCP〕等のパーオキシジカーボネート類；

α 、 α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノネイト、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノネイト、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノネイト、 t -ヘキシルパーオキシネオデカノネイト、 t -ブチルパーオキシネオデカノネイト、 t -ヘキシルパーオキシピバレイト、 t -ブチルパーオキシピバレイト、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネイト、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、 t -ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノネイト、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネイト、 t -ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 t -ブチルパーオキシマレックアシッド、 t -ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノネイト、 t -ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(m -トルオイルパーオキシ)ヘキサン、 t -ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネイト、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネイト、 t -ヘキシルパーオキシベンゾネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイル)ヘキサン、 t -ブチルパーオキシアセテート、 t -ブチルパーオキシ- m -トルレートとパーオキシベンゾエート混合物、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- t -ブチルパーオキシイソフタレート等のオキシパーエステル類；

イソブチルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、サクシニックアシッドパーオキサイド、 m -トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；

1, 1-ビス(t -ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t -ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t -ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t -ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(t -ブチルパーオキシ)ブタン、 n -ブチル-4, 4-ビス(t -ブチルパーオキシ)バレレート、2,

2-ビス (4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン等のパーオキシケタール類;

α 、 α' -ビス (*t*-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキシ-3等のジアルキルパーオキサイド類;

P-メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類;

過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類; その他、過塩素酸類、過酸化水素等が挙げられる。

また、フッ素原子を有するパーオキサイド類も利用可能であり、含フッ素ジアシルパーオキサイド類、含フッ素パーオキシジカーボネート類、含フッ素パーオキシジエステル類、含フッ素ジアルキルパーオキサイド類から選ばれる1種又は2種以上が好ましい。なかでも、ペンタフルオロプロピオノイルパーオキサイド ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$)₂、ヘプタフルオロブチリルパーオキサイド ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}$)₂、7H-ドデカフルオロヘプタノイルパーオキサイド ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}$)₂等のジフルオロアシルパーオキサイド類が重合反応時の単量体との親和性、生成ポリマーの近赤外波長域での透明性向上の観点で好ましく挙げられる。

【0112】

アゾ系ラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス [2- (ヒドロキシメチル) プロピオニトリル]、4, 4'-アゾビス (4-シアノペンテン酸) 等が挙げられる。

【0113】

上記環状エーテル共重合体の製造は、熱安定性及び基板密着性を向上することができる点で、非フッ素系有機過酸化物を用いて行うことが好ましく、上記非フッ素系有機過酸化物のなかでも特に、オキシパーエステル類、ジアシルパーオキサイド類及びパーオキシジカーボネート類からなる群により選ばれる少なくとも1種を含む有機過酸化物であることがより好ましい。

【0114】

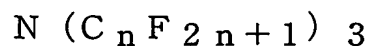
上記重合開始剤としては、更に、接着性末端をポリマー鎖末端に付与し得る点で分子内にカルボニル基を有する重合開始剤を用いることが基材との密着性を向上し得る点で好ましい。

また、重合後に加熱、加水分解処理等を行うことで末端を変性させ、接着性官能基を導入すると基板密着性が向上し好適である。

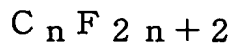
上記重合開始剤の添加量は、環状エーテル共重合体の単量体成分1モルに対して0.1～5モル%の範囲が好ましい。上記重合開始剤の添加量が0.1モル%未満であると、分子量が増大するとともに、末端の接着性官能基が減少し、基板密着性が低下する場合があります、5モル%を超えると、著しく分子量が低下し、製膜しなくなる場合がある。より好ましい上限は、3モル%である。

【0115】

上記重合に用いる溶媒としては、パーフルオロベンゼン、パーフルオロー（2-ブチルテトラヒドロフラン）、下記一般式



（式中、nは、2～4の整数を表す。）で表されるパーフルオロトリアルキルアミン、HCFC-225、CFC-113、HCFC-141B、下記一般式



（式中、nは、6～8の整数を表す。）で表されるパーフルオロアルカン、下記一般式



（式中、nは、1～7の整数を表す。）で表される含フッ素含塩素パーハロアルカン等のフッ素系溶媒；CHF₂CF₂OCHF₂、(CF₃)₂CFOCH₃

、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHFCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ のような含フッ素エーテル系の溶媒等が挙げられ、なかでも、 $\text{HCFC}-225$ 、 $\text{CFC}-113$ 、 $\text{HCFC}-141\text{B}$ 、パーフルオロヘキサンが好適に用いられる。含フッ素溶媒は2種類以上を併用できる。また、適宜、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒；ジオキサン等のエーテル系溶媒等の炭化水素系の溶剤を添加してもよい。

【0116】

上記重合において、上記1，3-ジオキソール環構造含有化合物の濃度は、2～50質量%の範囲が好ましい。

上記重合温度としては、重合開始剤が分解する温度で行うことが好ましく、通常0～100℃の範囲で上記重合開始剤の分解温度との関係で決められるが、例えば、35℃～80℃の範囲で行うことができる。

上記重合に要する時間としては、通常1～36時間の範囲で上記重合開始剤の分解半減期との関係で決められるが、多くの場合、3～24時間の範囲が一般的である。

上記重合に用いる添加剤としては、エタン、メタノール、THF、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、四臭化炭素、エチレンジクロライド又は炭化水素メルカプタン、例えば、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン等のような分子量調整剤等が挙げられる。

【0117】

上記工程(3)において、基材上へのコーティング用樹脂組成物の塗布の方法としては、スピンコート法、ディップコート法、グラビアコート法、ロールコート

法、スプレーコート法、バーコータを用いたコート法等が挙げられ、薄膜を形成しやすい点で、スピンコート法、ディップコート法が好ましい。

【0118】

上記工程（3）において、上記コーティング用樹脂組成物の塗布の後、乾燥を行うが、乾燥を行う温度としては通常約 20℃である室温以上、ポリマーのガラス転移温度未満の温度が好ましい。乾燥を行う温度の好ましい上限は、90℃であり、より好ましい下限は30℃、更に好ましい上限は、70℃である。上記乾燥は、減圧下で行ってもよい。

【0119】

上記工程（3）において、上記乾燥の後、レベリング性を改善する目的で必要に応じてガラス転移温度以上の温度で焼成を行ってもよい。

上記工程（3）の終了後、直ちに、上記工程（4）を行うと、クラッドとコアが共通溶媒にしか溶解しない場合、先に塗布したクラッドと工程（4）で塗布するコアと混じり合うインターミキシングが発生する可能性がある。本発明では、更にコアやクラッドと共通溶媒を持たない材料を使用して薄膜のインターミキシング防止層を設けてもよいことはいうまでもない。この防止層の材料は、無機材料、有機材料のどちらでもよく、無機材料としては SiO_2 や MgF_2 、 CaF_2 等が、また有機材料としてはポリイミド、シリコン高分子等が使用できる。作製方法は、抵抗加熱、電子ビーム加熱、スパッタリング等の各種真空蒸着法のほか、スピンオンガラス法、スピンコート法が利用可能である。

上記工程（4）において、コアとしては上述した通りである。

上記工程（4）において、コアは従来公知の方法により形成することができる。

【0120】

上記工程（4）において、コアのパターンニングを行うことにより光路が形成される。上記パターンニングの方法としては、特開平4-190202号公報に開示されているようなフォトレジストを用いる方法、直接露光方法、フォトリソ法、電子線描画法、転写法等が挙げられる。

上記光路は、例えば、断面形状が矩形であり、路幅が 8～10 μm であるようなものを形成することができる。

上記光路は、光が通るコアの領域を指す概念であるのに対し、光導波路は、コアのみならずクラッドをも含む概念である点で両者は区別すべきものである。

【0121】

上記工程（5）によって形成される上部クラッドの厚みと上記工程（3）によって形成される下部クラッドの厚みとの合計は、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましい下限は、 $20 \mu\text{m}$ であり、より好ましい上限は、 $500 \mu\text{m}$ である。

【0122】

上述の環状エーテル共重合体からなる光学材料を用いて形成した光導波路を有する光デバイスを製造する方法としては、上述した方法に限定されるものではなく、例えば、上記工程（3）を経ず直接基材上にコアを形成しクラッドを形成する方法、上記工程（4）を経ずコア上にクラッドが被覆されないリッジ型光導波路を形成する方法等が挙げられる。

コアのパターン形成法としては、このほか凸版印刷、平版印刷（オフセット印刷）、凹版印刷（グラビア印刷）、孔版印刷（スクリーン印刷）、電子写真印刷等も有用である。

【0123】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

内容積 300 mL の SUS 316 製オートクレーブに、CFC-113 300 g と 4, 4'-ビス（*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート 0.146 g （仕込んだモノマーの総モル数に対して 0.167 mol\% に相当）を入れ、 0°C に冷却し、反応系内を 3 回窒素で置換した。その後、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール 30 g 、次いでテトラフルオロエチレン 9.6 g を供給し、 40°C で 10 時間攪拌した。

反応後、重合溶液にヘキサンを加えポリマーを分離し、乾燥した後、 35 g の環状エーテル共重合体を得られた。

【0124】

実施例2

内容積300mLのSUS316製オートクレーブに、CFC-113 300gとテトラヒドロフラン0.1g、及び4,4'-ビス(tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート 0.142g(仕込んだモノマーの総モル数に対して0.149モル%に相当)を入れ、0℃に冷却し、反応系内を3回窒素で置換した。その後、パーフルオロ-2,2-ジメチルー1,3-ジオキソール 30g、次いでテトラフルオロエチレン 11.6gを供給し、40℃で10時間攪拌した。

反応後、重合溶液にヘキサンを加えポリマーを分離し、乾燥した後、26gの環状エーテル共重合体を得られた。

【0125】

実施例3

内容積300mLのSUS316製オートクレーブに、HCFC225 300gと4,4'-ビス(tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート 1.47g(仕込んだモノマーの総モル数に対して1.53モル%に相当)を入れ、0℃に冷却し、反応系内を3回窒素で置換した。その後、パーフルオロ-2,2-ジメチルー1,3-ジオキソール 30g、次いでテトラフルオロエチレン 11.7gを供給し、40℃で10時間攪拌した。

反応後、重合溶液にヘキサンを加えポリマーを分離し、乾燥した後、32gの環状エーテル共重合体を得られた。

【0126】

比較例1

内容積300mLのSUS316製オートクレーブに、CFC-113 300gと4,4'-ビス(tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート 0.012g(仕込んだモノマーの総モル数に対して0.013モル%に相当)を入れ、0℃に冷却し、反応系内を3回窒素で置換した。その後、パーフルオロ-2,2-ジメチルー1,3-ジオキソール 30g、次いでテトラフルオロエチレン 11.0gを供給し、30℃で24時間攪拌した。

反応後、重合溶液にヘキサンを加えポリマーを分離し、乾燥した後、39 gの環状エーテル共重合体を得られた。

【0127】

比較例 2

内容積 300 mL の SUS 316 製オートクレーブに、CFC-113 300 g と 4, 4'-ビス (t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート 1.20 g (仕込んだモノマーの総モル数に対して 1.48 モル% に相当) を入れ、0℃に冷却し、反応系内を 3 回窒素で置換した。その後、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール 33 g、次いでテトラフルオロエチレン 6.77 g を供給し、40℃で 8 時間攪拌した。

反応後、重合溶液にヘキサンを加えポリマーを分離し、乾燥した後、30 g の環状エーテル共重合体を得られた。

【0128】

得られた環状エーテル共重合体に対し、以下のような評価を行った。

〔固有粘度 η 〕

ウペローデ型毛細管粘度計を用いて 35℃においてパーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフランに溶解させた充分希薄な溶液の濃度を 4 点以上変えて測定し得られた還元粘度の値を濃度 0 に外挿し得た。

〔ガラス転移点 T_g 〕

示差走査型熱量分析法〔DSC〕を用いて、昇温速度 10℃/分で得られる吸熱曲線の間接点の値をガラス転移温度とした。

〔1, 3-ジオキソール環構造単位〕

F-19 核磁気共鳴法〔 ^{19}F -NMR〕により測定して得た。

〔見掛けの溶融粘度 (AMV)〕

実施例 1～3 のポリマーの見掛けの溶融粘度〔AMV〕を測定した。AMV は 230℃で 383.1 g の荷重をかけ、ASTM D 2116 法により、溶融流速〔MFR〕から計算されたものである。

$\text{AMV (パスカル・秒)} = 6.4 \times \text{荷重 (g)} / \text{MFR (g/10分)}$

〔溶解性試験〕

実施例 2、3 及び比較例 2 で得られた環状エーテル共重合体の HCFC-225 に対する溶解性を調べた。

〔塗膜面の状態及び基盤目試験〕

実施例 1～3、比較例 1 及び比較例 2 で得られた環状エーテル共重合体を 10 質量%の濃度でパーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフランに溶解させ、得られた溶液を 0.5 μ m のフィルターでろ過後、シリコンウェハ上に回転数 500 rpm で 10 秒間、次いで、回転数 1000 rpm で 30 秒間スピンコートさせた。6 時間風乾させた後、100℃の条件で 2 時間乾燥させ積層体を得た。得られた積層体の塗膜面の状態観察を行った。塗膜面の状態は以下のように評価した。

- ◎ 極めて平滑性に優れる
- ほぼ平滑である
- △ ややゆず肌やうねりが観察される
- × 激しいゆず肌やうねりが観察される

次いで、JIS K 5400 6.15 に準拠して基盤目試験を行った。

以上の結果を表 1 に示す。

【0129】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
環状エーテル共重合体物性	1,3-ジオキソール環構造単位 (モル%)	53	54	51	51	60
	固有粘度 $[\eta]$ (dl/g)	0.39	0.24	0.20	1.76	0.22
	ガラス転移点 T_g (°C)	120	120	110	122	160
	見掛けの熔融粘度 [AMV] (パスカル・秒)	198	100以下	100以下	—	—
	屈折率	1.322	1.320	1.324	1.323	1.316
溶解性試験 (HCFC225)		—	溶解	溶解	—	不溶
塗膜面の状態		○	◎	◎	△	×
基盤目試験		100/100	100/100	100/100	0/100	20/100

【0130】

表1から、実施例1は、比較例1と比べてガラス転移点は同程度であるが、固有粘度が大きく異なり、碁盤目試験において剥離しにくいことがわかった。実施例2は、比較例2に比べて固有粘度は同程度であるが、ガラス転移点が大きく異なり、HCFC-225への溶解性に優れることがわかった。

【0131】

実施例4 光導波路の作製

アッペ屈折計を用いて約100 μ m厚のサンプルについて25℃で589nmの波長の光について屈折率を測定した。結果を表1に示す。

その結果、実施例2のポリマー（屈折率：1.320）をクラッドに、実施例3のポリマー（屈折率1.324）をコアに用いればコア／クラッド型の導波路を形成できることがわかった。

実施例2で得られた環状エーテル共重合体をパーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフランに5質量%の濃度で溶解し、溶液とした。得られた溶液を0.5 μ mのフィルターでろ過後、シリコンウェハ上に回転数200rpmで10秒間、次いで、回転数500rpmで30秒間スピンコートさせた。6時間風乾させた後、100℃の条件で2時間乾燥させ、シリコン基板上に約15 μ mの厚みのクラッド層を得た。次に実施例3のポリマーをパーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフランに10質量%の濃度で溶かし溶液とした。得られた溶液を0.5 μ mのフィルターでろ過後、先のクラッド層の上に回転数500rpmで10秒間、次いで、回転数1000rpmで30秒間スピンコートさせた。6時間風乾させた後、100℃の条件で2時間乾燥させ、クラッド成分ポリマー上にコア成分ポリマーを約8 μ mの厚さに塗布した。

次いでレジスト塗布、プリベーク、露光、現像、アフターベークを行いパターンニングされたレジスト層を得た。レジスト層に保護されていないコア部をドライエッチングにより除去した。残ったレジストをウェットエッチングにて除去し、コア成分ポリマーを長さ50mm、幅8 μ m、高さ8 μ mの直線矩形パターンに加工した。

この上に上記下部クラッド部形成と同様にしてクラッド部（上部クラッド部）を

形成し光導波路を得た。

得られたこの光導波路の伝搬損失をカットバック法により測定したところ、波長 633 nm で 0.10 dB/cm 以下、波長 1310 nm で 0.11 dB/cm、波長 1550 nm で 0.22 dB/cm となり、可視光から近赤外光までの通信波長帯域の光を良好に伝達できた。

また、85℃、湿度 85% の条件で 168 時間保持後も損失の値はほとんど変わらなかった。

【0132】

実施例 5 光増幅素子の作製

実施例 3 で得られた環状エーテル共重合体を HCF C-225 に溶解させポリマー濃度を 8 質量% に調製した。また、ユーロピウムアセチルアセトン錯体をメチルエチルケトン [MEK] に溶解させ、ユーロピウムイオンの含有量が 10 質量% になるように調製した。2 種類の溶液を混合することで、上記ユーロピウムアセチルアセトン錯体の濃度をポリマーに対して 1 質量% になるように調製し、溶液とした。この溶液をコア用材料として用いる他は実施例 4 と同様にしてコアに希土類金属イオンを含有した光導波路を作製した。

次に、得られた光導波路のコアに波長 633 nm の光を通すことによって、伝播損失の測定を行った結果、0.4 dB/cm であった。

また、このように形成した導波路に紫外線ランプを照射し導波路主面上方より観察したところ、コアに対応する線状の Eu イオンに特有な赤色発光パターンが観察できた。このことはコアの部分にのみ、光増幅作用に必要なユーロピウムイオンが含有されていることを示唆している。

【0133】

【発明の効果】

本発明のコーティング用樹脂組成物は、上述の構成よりなるので、溶剤への溶解性に優れ、容易に均質な薄膜を形成することができる。

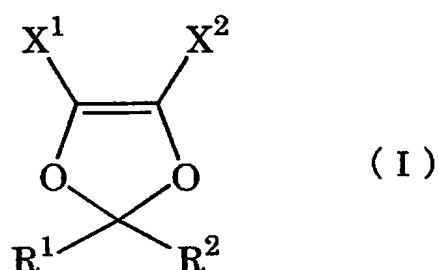
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶剤への溶解性に優れ、薄膜形成が容易な環状エーテル共重合体等の環状エーテル共重合体を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I)

【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、F、H、C1 若しくは炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基を表し、 X^1 及び X^2 は、同一又は異なって、F、H、C1 若しくは $-OR^3$ を表し、 R^3 は、炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基を表す。但し、 R^1 又は R^2 の少なくとも何れかは、F 若しくは炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基である。) で表される 1, 3-ジオキソール環構造含有化合物と、エチレン型不飽和単量体とから得られる環状エーテル共重合体であって、上記環状エーテル共重合体は、ガラス転移点が $100 \sim 135^\circ\text{C}$ であり、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン中 35°C における固有粘度が $0.01 \sim 0.5 \text{ dl/g}$ であるものであることを特徴とする環状エーテル共重合体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 0 8 3 6 5
受付番号	5 0 3 0 0 6 0 6 4 5 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 4月11日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-108365

出願人履歴情報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社